

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SE Patent Application No. 8904337-6

Translation from Swedish of the specification

5

A method to prevent light induced yellowing of ligneous pulp or paper, for example of
newsprint made of chemi-mechanical pulp or mechanical pulp

10 The present invention concerns a method to prevent light induced yellowing of ligneous
pulp and paper.

15

Background:

Paper made of ligneous pulp yellows. Thermally induced yellowing is mainly avoided by
using sulphite, which reacts with formed quinones or by using complex forming
15 compounds like DTPA, which bounds heavy metals (published by G. Gellerstedt et al Sv
Pappt 1983, R157).

20

Ligneous pulp yellows even due to exposing to light, i.e. light induced yellowing occurs.
Any acceptable solution to this problem has been found although the background of the
chemical mechanism responsible for the phenomenon has been partly clarified. Light
exposing causes absorption of photo energy in the lignin located chemical species, which
further reacts forming coloured substances like quinones. Eliminating of light absorbing
substances like carbonyl groups and double bonds by reducing the pulp results in very good
light stability of the paper/pulp (published by S. Lin et al Tappi sept 1970, vol53, no 9,
25 1675).

30 Light absorbance can be reduced but not totally prevented by adding UV filtering material
in a stock or in a paper. According to previous by coating a web with a titanium oxide or
zinc oxide containing pigment provides a certain improvement in the light stability (a good
summary of the prior art is given by J. Gratzl, Das Papier, 1985, 10 A, v14).

Description:

The present invention is based on the observation that calcium oxalate has an unexpected

capability to prevent light induced yellowing. The yellowing can be remarkably reduced by adding calcium oxalate in the stock or by applying calcium oxalate containing pigment on the paper.

5 We can only speculate about the mechanism but with reference to the theory presented above the effect is formed by an unusually advantageous combination of the following effects:

10 1. Calcium oxalate like other oxalates has a bleaching capability against formed coloured substances like quinone compounds.

15 2. Simultaneously, calcium oxalate reflects light since the compound forms a white precipitate.

20 3. Oxalates like diketone compounds act possibly as UV light absorbing agents in the same way as ketones but with the property that the photon excited triplet states can get relaxed without formation of radicals, which is characteristic for the reaction route of normal ketones.

25 4. Many oxalates are only slightly soluble or act as complexing agents, and thus the use of oxalic acid or oxalate reduces free heavy metal ion content in pulp, which generally is advantageous for a reduction of the yellowing.

30 Newsprint is a large bulk product and the above method based on the use of oxalates is the sole realistic method of preventing and reducing yellowing. This is because both calcium and oxalic acid are formed in large amounts in forest industry processes. Calcium is formed for instance in a lime sludge reburning kiln and oxalic acid can be produced with high yield, around 16 %, from black liquor via heating it with alkaline. Furthermore, oxalic acid is formed in the sulphite process and it is provided as a concentrate. All above mentioned domestic oxalic acid sources can be exploited either by providing oxalic acid separator or by precipitating oxalic acid with lime or lime sludge and liquefying oxalic acid.

Example:

Chemimechanical CTMP pulp (yield 90 %) was stirred with calcium chloride and oxalic acid at pH 1.5. Calcium oxalate forms white precipitate in the mixture and on the fibres. Pulp is filtered in a wire funnel and brightness was measured on an opaque sheet after 5 varying light exposition periods. The above described processing causes remarkable reduction in the yellowing rate. After two hours light exposition the brightness of the samples with added calcium chloride and oxalate decreased only from 68 to 66, whereas the brightness of the samples without the mentioned added chemicals decreased to 56.

10 Claims:

1. A method for reducing light induced yellowing of ligneous pulp, preferably chemimechanical or mechanical pulp, or lignous paper made of these by adding calcium oxalate in a stock or by applying calcium oxalate containing pigment on the web.
- 15 2. The method according to Claim 1, characterized in that calcium oxalate is formed in situ in the stock by blending it with calcium salt or oxide and oxalic acid. In particular oxalic acid is added first in this blending.
- 20 3. The method according to Claim 1 or 2, characterized in that a mixture of calcium oxalate and another calcium salt, preferably calcium carbonate, is added in the stock or in the coating pigment.
- 25 4. The method according to any of the preceding claims, characterized in that an oxalate containing liquid flow from a sulphate or a sulphite factory is utilised in producing calcium oxalate or in producing in situ calcium oxalate in the stock.

Abstract:

A method of reducing yellowing of ligneous pulp or paper by adding calcium oxalate in a stock or by coating a web with a calcium oxalate containing pigment.

8904337-6 D21H 17/12

SVERIGE (A) ALLMÄNT TILLGÄNGLIG

(22) ANS DAT 89-12-22 (21) ANS NR 8904337-6
ROTEL 335
(51) KLASSE D21H 17/12
(41) OFF DAT 91-06-23 (74) OMBUD

(71) SÖKANDE BERTIL CARNØ
161 34 BROMMA SE

(72) UPPFINNARE SÖK

(30) PRIORITETSUPPGIFTER

(54) BENÄMNING FÖRFARANDE ATT MINSKA ELLER FÖRHINDRA LJUSINDUCERAD
EFTERGULNING HOS LIGNINHALTIG PAPPERSMASSA, FÖRETRÄDESVIS,
MEKANISK ELLER KEMIMEKANISK MASSA ELLER LIGNINHALTIGT PAPP

(57) SAMMANDRAG

Metod att förhindra eller minska eftergulning av ligninhaltig
massa eller papper framställd därav genom tillsats av Kalciumox-
alat till massamälden eller genom bestrykning av pappersbanan med
ett pigment innehållande Kalciumoxalat.

TILL KUNGL. PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET, 102 42 Stockholm 5

ANSÖKAN OM PATENT

Ink t Patentverket

1989 -12- 22

751222 2155066 230 8904337-6 111110-00

Första Posten

SÖKANDE (namn, hemvist och adress. Sökans patent av flera gemensamt, uppfyll om någon av dem är ut- sökt till för alle mottaga medde- landen från patentverket)	Berit Carlé ca Helsingfors Mösselbergsvägen 30 161 34 Bromma
OMBUD (namn, hemvist och adress)	
UPPFINNARE (namn och adress)	Berit Carlé Söderhamn
UPPFINNINGENS BENÄMNING	Förvarande att förhindras ljusinducerad efterglöning hos ligninhaltig pappers- massa eller papper
BEGÄRAN OM PRIORITET (datum, land och anslöningens nummer samt klass)	
VID ANSÖKAN OM TILLÄGGSPATENT:	Huvudansökningens nummer:
VID AVDELAD ELLER UTBRUTEN ANSÖKAN:	Stamansökningens nummer:
BILAGOR:	Begärd giltighetsdag:
<input checked="" type="checkbox"/> Kopia av ansökningabhandling <input checked="" type="checkbox"/> Beskrivning i 3 exemplar <input checked="" type="checkbox"/> Ritning i 3 exemplar <input checked="" type="checkbox"/> Patentkrav i 3 exemplar <input checked="" type="checkbox"/> Översättelseshandling <input checked="" type="checkbox"/> Fullmakt	<p>Stockholm den 20 dec 1989</p> <p>Berit Carlé Underskrift</p>
AVCIFFT 600 KRONOR.	
Libertryck	

Metod att förhindra ljusinducerad eftergulning av ligninhaltig massa eller ligninhaltigt papper, tex tidningspapper, företrädesvis framställt av bla kemisk eller mekanisk pappersmassa.

Föreliggande uppfinning avser förfarande att motverka ljusinducerad eftergulning av ligninhaltig massa eller papper.

Bakgrund:

Papper framställt av ligninhaltig massa eftergulnar. Värmeinducerad eftergulning kan till stor del förhindras genom tillsats av sulfit som reagerar med bildade kinoner eller genom tillsats av en komplexbindare tex DTPA, som komplexbinder tungmetaller. (Detta finns beskrivet av G Gellerstedt et al Sv Pappt 1983, R157).

Papper innehållande ligninhaltig massa eftergulnar även genom inverkan av ljus, sk ljusinducerad eftergulning. Detta problem har inte fått någon tillfredställande lösning trots att de bakomliggande kemiska mekanismerna till en del får anses klarlagda. Ljusbelysning leder till att fotoenergin tas upp av kemiska grupper speciellt lokaliseraade i ligninet, som i sin tur reagerar vidare under bildande av färgade substanser, bla kinoner. Eliminering av ljusabsorberande grupper som karbonylgrupper och dubbeldbindningar genom reduktion av massan medför en mycket god ljusstabilisering av papperet/massan. (Detta finns beskrivet av tex S. Lin et al Tappi sept 1970, vol 53, nr 9, 1675).

Ljusabsorptionen kan även minskas men ej helt förhindras genom att till massamälden eller till papperet tillsätta ett UV filterande ämne. Bestrykning av pappersbanan med pigment innehållande tex Titandioxid eller Zinkoxid ger av denna anledning en viss förbättring av ljusstabiliteten. (En bra sammanfattning av dagens kunnande ges av J. Gratzl, Das Papier, 1985, heft 10 A, v14)

Patentbeskrivning:

Föreliggande uppfinning baseras på upptäkten av att Kalciumoxalat har en mycket oväntad förmåga att förhindra ljusinducerad eftergulning. Eftergulningen kan minskas väsentligt genom tillsats av Kalciumoxalat till massamälden eller genom bestrykning av papperet med ett pigment innehållande Kalciumoxalat.

Mekanismen kan man enbart spekulera om men med hävning till ovan genomgången teori består effekten av en ovanligt gynnsam kombination av följande effekter

1. Kalciumoxalat liksom andra oxalater har troligen en blekande förmåga för bildade färgade strukturer, tex kinonstrukturer
2. Kalciumoxalat har samtidigt en förmåga att reflektera ljus

genom att föreningen utgör en vit fällning

3. Oxalater, som är en diketonstruktur, fungerar troligen som ljusabsorbatorer för UV ljus på samma sätt som enkelketoner men med egenskapen att det fotoexiterade triplettilståndet har förmåga att återgå till grundtilståndet utan att bilda radioaktiva kaler, något som utmärker vanliga ketoners reaktionsmönster.

4. Många oxalater är svårslösliga eller fungerar som komplexbindare och tillsats av oxalsyra eller oxalat minskar därför halten av fria tungmetalljoner i massan vilket allmänt är gynnsamt för en minskad eftergulning.

Tidningspapper är en stor bulkprodukt och det föreslagna förfahren med oxalat är den enda realistiska metoden att förhindra eller minska eftergulning. Både Kalcium och oxalsyra finns nämligen tillgå i stora mängder inom skogsindustriella processer. Kalk kan tex fås från mesaugnen och oxalsyra kan framställas i högt utbyte, ca 16 % från svartlut genom uppvärmning med alkali. Vidare bildas oxalsyra i sulfitprocessen och kan återfinnas bla i kondensat. Alla dessa interna oxalsyrakällor kan utnyttjas för att ingen framställning av oxalsyran separat eller genom framställning av Kalciumoxalat genom en utfällningsreaktion med kalk eller massa och vätskeströmmen innehållande oxalsyra.

Exempel:

Kemimekanisk CTMP-massa (utbyte 90%) slås upp tillsammans med kalciumklorid och oxalsyra vid pH 1.5. Kalciumoxalat faller ut som en vit fällning inuti och på fibrerna. Massan avvattnas på en viratratt och ljusheten mättes på opaka ark efter olika bestrålningstider. Behandlingen medför en väsentlig minskning i eftergulningshastigheten. Ljusheten har efter 2 timmars bestrålning enbart sjunkit till 66 från utgångsvärdet 68 för behandlade prover medan ljusheten för obehandlat prov (referensprov) fallit ända ned till 56.

Patentkrav:

1. Förfarande att minska ljusinducerad eftergulning hos ligninhaltig massa, företrädesvis kemimekanisk eller mekanisk massa, eller ligninhaltigt papper framställt av denna genom att Kalciumoxalat tillsättas till pappersmassamålden eller genom att Kalciumoxalat påföres pappersbanan genom bestrykning med ett pigment innehållande Kalciumoxalat.

2. Förfarande enligt patentkrav 1 kännetecknat av att Kalciumoxalat bildas in situ i massamålden genom blandning av ett Kalciumsalt eller oxid och oxalsyra. Oxalsyran tillsättas lämpligen först vid denna blandning.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 och 2 kännetecknat av att en blandning mellan Kalciumoxalat och annat Kalciumsalt, företrädesvis Kalciumkarbonat, användes i massamålden eller i bestrykningspigmentet.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, 2 och 3 kännetecknat av att en vätskeström från en sulfat eller sulfitfabrik innehållande oxalat användes för framställning av Kalciumoxalat eller in situ framställning av kalciumoxalat i pappersmassamälden.

Sammandrag:

Metod att förhindra eller minska eftergulning av ligninhaltig massa eller papper framställd därav genom tillsats av Kalciumoxalat till massamälden eller genom bestrykning av pappersbanan med ett pigment innehållande Kalciumoxalat.